

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

16. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 5月22日

出願番号
Application Number: 特願2003-145019
[ST. 10/C]: [JP 2003-145019]

出願人
Applicant(s): NOK株式会社

REC'D 29 APR 2004

WIPO

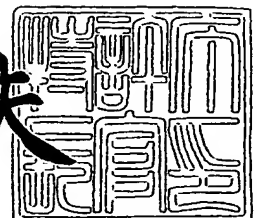
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 19225

【提出日】 平成15年 5月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 23/16
H01G 9/035

【発明者】

【住所又は居所】 熊本県阿蘇郡阿蘇町永草 2 0 8 9 エヌオーケー株式会
社内

【氏名】 緒方 千代太

【発明者】

【住所又は居所】 熊本県阿蘇郡阿蘇町永草 2 0 8 9 エヌオーケー株式会
社内

【氏名】 金ヶ江 英和

【発明者】

【住所又は居所】 熊本県阿蘇郡阿蘇町永草 2 0 8 9 エヌオーケー株式会
社内

【氏名】 行木 英人

【発明者】

【住所又は居所】 佐賀県三養基郡中原町大字簗原 6 0 9 エヌオーケー株
式会社内

【氏名】 永岡 久幸

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市辻堂新町 4 - 3 - 1 エヌオーケー株式
会社内

【氏名】 川崎 邦義

【特許出願人】

【識別番号】 000004385

【氏名又は名称】 エヌオーケー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100066005

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 俊夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100114351

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 和子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006231

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池電解液用シール成形材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機過酸化物架橋性EPDM組成物よりなる、ニッケル水素電池の電極部に用いられる電池電解液用シール成形材料。

【請求項 2】 EPDM組成物がEPDM 100重量部、充填剤10～120重量部および有機過酸化物1～8重量部を含有してなる請求項 1 記載の電池電解液用シール成形材料。

【請求項 3】 充填剤がカーボンプラックである請求項 2 記載の電池電解液用シール成形材料。

【請求項 4】 さらに炭化水素系オイル40重量部以下を含有せしめた請求項 1、2 または 3 記載の電池電解液用シール成形材料。

【請求項 5】 請求項 1、2、3 または 4 記載の電池電解液用シール成形材料を架橋成形して得られた、ニッケル水素電池の電極部に用いられる電池電解液用シール材料。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池電解液用シール成形材料に関する。さらに詳しくは、ニッケル水素電池の電極部に用いられる電池電解液用シール材料、特に自動車搭載型ニッケル水素電池の電極部に用いられる電池電解液用シール材料の成形材料として好適に用いられる電池電解液用シール成形材料に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

現在、電池、特にニッケル水素電池に使用されている水酸化カリウム系電解液のシール材料には、主に水素化ニトリルゴム製のものが用いられている。しかしながら、最近の傾向である長寿命化要求に対しては、水素化ニトリルゴムは電解液による劣化速度が速いため、要求寿命を十分に満足できるレベルにはない。また、一般にニッケル水素電池のハウジングは樹脂製であることが多く、水素化ニ

トリルゴムコンパウンド中に使用されている可塑剤が、ソルベントアタックとして樹脂を劣化させる現象がみられることがある。さらに、ニッケル水素電池の電極部で用いられるシール材料においては、通電による劣化が問題となっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、電池電解液に対して十分な耐性があり、長寿命でしかも樹脂ハウジングをソルベントアタックせず、ニッケル水素電池の電極部において通電しても劣化しない電池電解液用シール成形材料を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、有機過酸化物架橋性EPDM組成物よりなるニッケル水素電池の電極部に用いられる電池電解液用シール成形材料、好ましくはEPDM組成物がEPDM 100重量部、充填剤10～120重量部および有機過酸化物1～8重量を含有する、ニッケル水素電池の電極部に用いられる電池電解液用シール成形材料によって達成される。この成形材料中には、さらに炭化水素系オイル40重量部以下を含有せしめることができる。

【0005】

【発明の実施の形態】

EPDMとしては、ムーニー粘度 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ が25～80のエチレン・プロピレン・ジエン共重合ゴムが用いられ、EPDMのジエン成分としては例えばエチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン等の少くとも一種が用いられる。ムーニー粘度の値がこれよりも小さいと、実用強度が出難くなり、一方これ以上のムーニー粘度のものをを用いると、混練加工が困難となる。実際には、市販品、例えばJSR製品EPシリーズ、三井化学製品三井EPTシリーズのものなどをそのまま用いることができる。

【0006】

EPDMに添加される補強剤を含む充填剤としては、任意のものを使用し得るが、耐通電浸せき性を好適に保つためにはカーボンブラックを使用することが好ましい。カーボンブラックとしては、任意の粒径を有するものが、EPDM100重量部当

り10～120重量部、好ましくは30～110重量部の割合で用いられる。カーボンブラックの添加量がこれよりも少ないと、十分な強度が得られず、一方これよりも多い割合で用いられると、耐通電浸せき性に劣るようになる。カーボンブラック以外の充填剤としては、ホワイトカーボン、タルク、クレー、グラファイト、けい酸カルシウム等が挙げられる。

【0007】

また、EPDMの架橋剤として用いられる有機過酸化物としては、一般にゴムに使用可能なものであれば特に制限なく使用することができ、例えば第3ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、第3ブチルクミルパーオキサイド、1,1-ジ(第3ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキシン-1、1,3-ジ(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、第3ブチルパーオキシベンゾエート、第3ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、n-ブチル-4,4-ジ(第3ブチルパーオキシ)バレレート等が用いられる。これらの有機過酸化物は、エチレン・プロピレン系共重合ゴム100重量部当り1～8重量部、好ましくは2～6重量部の割合で用いられる。有機過酸化物の添加量がこれよりも少ないと、十分な架橋密度のものが得られず、一方これよりも多い割合で用いられると、発泡して架橋成形物が得られなかったり、得られてもゴム弾性や伸びが低下するようになる。

【0008】

以上の各成分を必須成分とする成形材料(組成物)中には、他のゴムの配合剤として、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の受酸剤、ステアリン酸、パルミチン酸パラフィンワックス等の加工助剤、老化防止剤、可塑剤、多官能性不飽和化合物等のゴム工業で一般的に使用されている配合剤が、必要に応じて適宜添加されて用いられる。

【0009】

特に、炭化水素系オイルの添加は、補強剤としてのカーボンブラックの添加割合を増加させることができ、それによって伸びの値などを改善させるのに有効である。炭化水素系オイルとしては、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プ

ロセスオイル等が用いられ、これらの炭化水素系オイルは、エチレン・プロピレン系共重合ゴム100重量部当り40重量部以下、好ましくは2～20重量部の割合で用いられる。

【0010】

組成物の調製は、インターミックス、ニーダ、バンバリーミキサ等の混練機またはオープンロールあるいはこれら両者を用いて混練することによって行われ、その架橋は射出成形機、圧縮成形機、加硫プレス等を用いて、一般に約150～200℃で約1～60分間程度加熱することによって行われ、必要に応じて約120～200℃で約1～24時間程度加熱する二次架橋も実施される。

【0011】

【発明の効果】

本発明に係る電池電解液用シール成形材料は、一般に水酸化カリウム水溶液が用いられる電池電解液に対してすぐれた耐性を有する電池電解液用シール材料を与えることができる。ニッケル水素電池の電極部においては、通電による劣化が問題となっており、このシール成形材料から架橋成形されたシール材料は、電池の外側ではなく、常に電圧がかかる電極部のシール材料として用いたとき、耐通電浸せき性にすぐれている。したがって、このシール材料は、自動車、バックアップ電源、電動工具等に使用される電池、特にニッケル水素電池に用いられるOリング、ガスケット、パッキン、オイルシール、リップシール等に好適に用いられる。

【0012】

【実施例】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0013】

実施例 1

EPDM(JSR製品EP22;ムーニー粘度42)	100重量部
カーボンブラック(東海カーボン製品シースト116)	50 ♪
酸化亜鉛	5 ♪
ポリメライズド(2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン)	0.5 ♪

2-メルカプトベンゾイミダゾール

2 〃

ジクミルパーオキサイド

3 〃

以上の各成分をニーダおよびオープンロールで混練し、混練物を170℃で20分間プレス架橋した後160℃で10時間オープン架橋(二次架橋)し、加硫シート(150×150×2mm)およびP-14サイズ0リングを得た。

【 0 0 1 4 】

実施例 2

実施例1において、EPDMとして他のEPDM(三井化学製品EPT3070;ムーニー粘度69)が同量用いられた。

【 0 0 1 5 】

実施例 3

実施例1において、カーボンブラックとして他のカーボンブラック(東海カーボン製品シーストTA)が100重量部用いられた。

【 0 0 1 6 】

実施例 4

実施例1において、カーボンブラック量が60重量部に変更され、またパラフィン系オイル(出光製品PW380)が10重量部添加して用いられた。

【 0 0 1 7 】

実施例 5

実施例1において、カーボンブラックとして他のカーボンブラック(東海カーボン製品シースト3)が30重量部用いられた。

【 0 0 1 8 】

実施例 6

実施例5において、カーボンブラック量が70重量部に変更された。

【 0 0 1 9 】

実施例 7

実施例1において、カーボンブラックの代りに同量にホワイトカーボン(日本シリカ製品ニップシルLP)が用いられた。

【 0 0 2 0 】

実施例 8

実施例1において、カーボンブラックとして他のカーボンブラック(シーストTA)が140重量部用いられた。

【0021】

比較例 1

水素化ニトリルゴム(日本ゼオン製品ゼットポール2020)のカーボンブラック配合材料について、実施例1と同様の条件下での架橋が行われた。

【0022】

比較例 2

フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン系フッ素ゴム(ダイキン工業製品G716)のカーボンブラック配合材料について、実施例1と同様の条件下での架橋が行われた。

【0023】

比較例 3

フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)系フッ素ゴム(デュポン社製品GLT305)のカーボンブラック配合材料について、実施例1と同様の条件下での架橋が行われた。

【0024】

比較例 4

液状フッ素ゴム(信越化学製品サイフェル3701)について、実施例1と同様の条件下での架橋が行われた。

【0025】

以上の各実施例および比較例で得られた架橋シートおよびOリングについて、次の各項目の測定を行った。

常態物性：JIS K6253、K6251準拠

圧縮永久歪：JIS K6262準拠(150℃、70時間)

体積固有抵抗：JIS K6271二重リング電極法準拠(印加電圧 1 kV)

混練加工性：良好◎、良い○、やや悪い△、悪い×と評価

耐電解液性：P-24 Oリングを30重量%水酸化カリウム水溶液中に70℃で200

時間、1000時間、2000時間または100℃で200時間、500時間、
1000時間単純浸せきしたとき

P-24 Oリングを2枚の金属板(+電極)間に挟み、他の金属板(-
電極)共々70℃の30重量%水酸化カリウム水溶液中に、1.3Vで
500時間、1000時間、3.0Vで100時間、500時間または4.5Vで20
時間、100時間通電浸せきしたとき

Oリング表面の劣化常態を目視で観察し、異常なし○、面荒れ
小(触れると指が黒くなる)□、面荒れ中(目視で分る)△、面荒
れ大×、硬化劣化●と評価(なお、－は未実施である)

なお、電解液に浸せきさせたまま直流電流を通電させる方法に
より、電池内での劣化状態が再現可能であることが分り、ゴム
の寿命推定が可能となる

【0 0 2 6】

得られた結果は、次の表1(実施例)および表2(比較例)に示される。この結果か
ら、次のようなことがいえる。

(1) 実施例1～8は耐電解液性を有するが、中でも物性とのバランスが良好な実
施例1、2、4は高電圧(3.0V、4.5V)での通電浸せき試験においても十分な耐性を
有する。

(2) 比較例1は、低電圧(1.3V)における通電浸せき試験での耐性がない。

(3) 比較例2～3は、単純浸せきでの耐性がない。

(4) 比較例4は、十分な耐性を示すものの、材料が非常に高価なため(本発明材
料の100倍以上)、現実には使用できない。

表 1

測定項目	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
〔常態物性〕								
硬さ	70	71	70	71	73	81	75	80
(デュロメーターA)								

引張強さ (MPa) 19.1 21.3 15.5 18.3 17.6 6.1 18.7 14.3

伸び (%) 220 230 200 250 150 60 220 130

〔圧縮永久歪〕

150℃、70時間(%) 14 13 25 18 35 28 27 28

〔体積固有抵抗〕

ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) 1× 1× >1× 2× 1× 1× 3× >1×
E10 E10 E9 E10 E11 E9 E16 E9

〔混練加工性〕

評価 ○ ○ △ ◎ △ ○ △ △

〔耐電解液性〕

単純浸せき

70℃、200時間 ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○

1000時間 ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○

2000時間 ○ ○ □ ○ □ ○ ○ □

100℃、200時間 ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○

500時間 ○ ○ ○ ○ □ □ ○ ○

1000時間 ○ ○ □ ○ □ □ △ □

通電浸せき

1.3V、500時間 ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○

1000時間 ○ ○ ○ ○ □ ○ □ □

3.0V、100時間 ○ ○ ○ ○ ○ ○ □ □

500時間 ○ ○ □ ○ □ □ × △

4.5V、20時間 ○ ○ ○ ○ ○ ○ □ □

100時間 ○ ○ □ ○ □ □ × ×

表 2

比較例

測定項目

1 2 3 4

〔常態物性〕

硬さ	70	71	75	70
(デュロメーターA)				
引張強さ (MPa)	28.5	15.3	18.5	8.3
伸び (%)	250	230	190	200
〔圧縮永久歪〕				
150℃、70時間 (%)	15	21	24	10
〔体積固有抵抗〕				
ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1×	1×	1×	2×
	E9	E11	E11	E14
〔混練加工性〕				
評価	○	○	○	○
〔耐電解液性〕				
単純浸せき				
70℃、200時間	○	●	●	○
1000時間	○	—	—	○
2000時間	△	—	—	○
100℃、200時間	○	—	—	○
500時間	△	—	—	○
1000時間	□	—	—	○
通電浸せき				
1.3V、500時間	□	—	—	○
1000時間	×	—	—	○
3.0V、100時間	△	—	—	○
500時間	×	—	—	○
4.5V、20時間	×	—	—	○
100時間	—	—	—	○

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係るシール成形材料から成形されたOリングを用いた、ニッケル水素

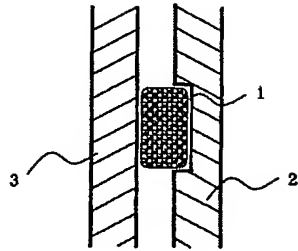
電池電極部付近の断面図である。

【符号の説明】

- | | |
|---|----------|
| 1 | Oリング |
| 2 | ポリプロピレン板 |
| 3 | NiメッキFe板 |

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池電解液に対して十分な耐性があり、長寿命でしかも樹脂ハウジングを溶剤にアタックせず、ニッケル水素電池の電極部において通電しても劣化しない電池電解液用シール成形材料を提供する。

【解決手段】 有機過酸化物架橋性EPDM組成物よりなるニッケル水素電池の電極部に用いられる電池電解液用シール成形材料、好ましくはEPDM組成物がEPDM 100重量部、充填剤10～120重量部および有機過酸化物1～8重量部を含有する電池電解液用シール成形材料。この成形材料中には、さらに炭化水素系オイル40重量部以下を含有せしめることができる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 1 4 5 0 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 3 8 5]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区芝大門 1 丁目 1 2 番 1 5 号
氏 名 エヌオーケー株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 7 月 4 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都港区芝大門 1 丁目 1 2 番 1 5 号
氏 名 N O K 株式会社